

Original document

PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10287718
Publication date: 1998-10-27
Inventor: TAKASE HIDEAKI; FURUTA RYOJI; TAKAHASHI TOSHIHIKO;
UKAJI TAKASHI
Applicant: JSR CORP; NIPPON TOKUSHU COATING KK
Classification:
- international: C08F290/06; C08G18/67; C09J4/06; C09J175/14; C08F290/00;
C08G18/00; C09J4/06; C09J175/14; (IPC1-7): C08G18/67; C08F290/06;
C09J4/06; C09J175/14
- european:
Application number: JP19980048676 19980213
Priority number(s): JP19980048676 19980213; JP19970044839 19970213

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10287718

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocurable resin compsn. which cures quickly, gives a cured item exhibiting high adhesive properties even at high temps., and does not corrode metal. **SOLUTION:** This compsn. contains a urethane (meth)acrylate (A) obtd. by reacting at least one polyol compd. selected from among polyester polyols and polycarbonate polyols with a polyisocyanate compd. and a hydroxylated (meth)acrylate compd., a phosphoric ester (B) having at least one (meth)acryloyl group in the molecule, a polyfunctional (meth) acrylate compd. (C), and a photopolymer. initiator (D).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287718

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 F 290/06
C 0 9 J 4/06
175/14
// C 0 8 G 18/67

識別記号

F I
C 0 8 F 290/06
C 0 9 J 4/06
175/14
C 0 8 G 18/67

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全14頁)

(21) 出願番号 特願平10-48676

(22) 出願日 平成10年(1998)2月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-44839

(32) 優先日 平9(1997)2月13日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(71) 出願人 592109732
日本特殊コーティング株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72) 発明者 高瀬 英明
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72) 発明者 古田 良治
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】速硬化性に優れ、得られる硬化物が高温熱下でも高い接着性を示し、かつ金属腐食性のない光硬化型樹脂組成物の提供。

【解決手段】(A) ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物ならびに水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート、

(B) 一分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル、(C) 多官能(メタ)アクリレート化合物、ならびに(D) 光重合開始剤を含有する光硬化型樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物ならびに水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート、(B) 一分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル、(C) 多官能(メタ)アクリレート化合物、ならびに、(D) 光重合開始剤を含有する光硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化型樹脂組成物に関し、特に光ディスク等の製造において接着剤として有用である組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピューター装置技術、コンピューターソフトウェア技術、通信技術等をはじめとする情報技術の発展により、より多くの情報を高速に伝達することが可能となってきている。これに伴いより多くの情報を高密度に記録することができる記録媒体が望まれ開発が進められつつある。このような高密度記録媒体としてDVD(デジタルビデオディスクまたはデジタルバーサタイルディスクと称する)が次世代の汎用の記録媒体として開発されている。DVDは従来のCD(コンパクトディスク)と異なり、2枚のディスクを張り合わせて製造されるために張り合わせのための接着剤が必要となり、ホットメルト接着剤、熱硬化型接着剤、嫌気硬化型接着剤等を用いる試みがなされている。しかし、ホットメルト接着剤では熱安定性や耐候性が十分ではなく高温環境下で軟化するため接着強度が低下して張り合わせたディスクが剥がれたり変形したりする問題がある。また、該接着剤は透明性が高くないため、接着剤層を通して記録を読みとる方式では使用が困難である。このような方式のDVDとしては、記録面にアルミニウムのような光反射率が高い物質の薄膜をスパッタリングなどの蒸着方法でポリカーボネートのような透明な樹脂からなるディスク上に形成した第一のディスクと、金あるいは塗化珪素の薄膜などのような光を一部は透過し一部は反射するような半透過膜を記録面にスパッタリングなどの蒸着方法で透明な樹脂からなるディスク上に形成した第二のディスクとを互いの記録面を内側にして接着剤で張り合わせた構造のディスクが挙げられる。このようなDVDでは第二のディスクの記録面とは反対側から記録を読みとるための光を入射させ第二のディスクと第一のディスクの両方の記録を読みとるように設計されている。しかしながら、接着剤の透明性が低いと第一のディスクを読みとることが困難である。熱硬化型接着剤では硬化するときの熱によりディスクを構成する基材が変形したり、硬化に要する時間が長い等の問題がある。嫌気型硬

化型接着剤も硬化に時間がかかるため生産性が低いという問題がある。このような問題を解決する方法として光硬化型の接着剤が提案されている。例えば、特開昭61-142545号公報および特開平6-89462号公報にはウレタンアクリレートを主成分とする紫外線硬化性樹脂接着剤が開示されている。しかし、この接着剤は光硬化性、硬化により得られる硬化物の耐熱性、耐湿性や被着体である樹脂、反射膜、半透過膜との接着性の点で十分に満足する性能が得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の課題は、前記した従来技術の問題点を克服し、速硬化性に優れ、得られる硬化物が高温熱下でも高い接着性を示し、かつ金属を腐食しにくい光硬化型樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の問題点を鋭意研究した結果、以下に示す特定の光硬化型樹脂組成物により前記課題を解決できることを見出した。本発明は、(A) ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物ならびに水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(以下、「ウレタン(メタ)アクリレート(A)」といふ)、(B) 一分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル(以下、「(メタ)アクリロイル基含有リン酸エステル(B)」といふ)、(C) 多官能(メタ)アクリレート化合物、ならびに、(D) 光重合開始剤を含有する光硬化型樹脂組成物を提供する。以下、本発明の光硬化型樹脂組成物について詳述する。

【0005】

【発明の実施の形態】

【ウレタン(メタ)アクリレート(A)】成分(A)のウレタン(メタ)アクリレートは、前記のとおり、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物ならびに水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を縮合させて得られるウレタン結合を有するオリゴマーである。

【0006】ポリオール化合物

前記のポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオ

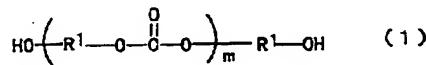
ル、トリメチロールプロパン等の多価アルコールと、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の二塩基酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール；ならびにε-カプロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン等と上記の多価アルコールとを反応させて得られるポリエステルポリオールを挙げることができる。これらは、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0007】これらの市販品としては、クラボールA-1010、1510、2010、L-1010、2010、3010、F-1010、2010、3010、PNA-2000、2010、P-510、1010、1510、2010、3010、4010、PMIPA-2000、PKA-A、PKA-A2、MPD/IPA、MPD/TPA、CPM-1000（以上、クラレ（株）製）、ニッポラン4002、4009、4010、4032、4040、4042、4060、4070、141、143、150、5018、5019、5035（以上、日本ポリウレタン（株）製）、アデカニューエースF15-20、F7-37、F18-62、F15-22、F7-68、F7-67、Y4-60、F13-35、F9-30、Y9-10、Y6-22、Y52-13、Y52-51、Y52-21、L4-71、V14-90、YG-108、YG-214、F1212-29、YG-226、Y96-20、YG-240、YT-101、YT-650、YT-651、YT-603、YT-400（以上、旭電化（株）製）、プラクセル205、205AL、212、212AL、220、220AL、303、305、308、312、320（以上、ダイセル化学（株）製）、TONE 0301、0305、0310（以上、ユニオンカーバイド（株）製）等を使用することができる。これらの中では、クラボールA-1010、1510、2010、L-1010、2010、P-1010、1510、2010、アデカ ニューエースYG-108、YG-226、YG-240およびYG-214が好ましい。

【0008】上記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば式（1）：

【0009】

【化1】



【0010】〔式中、R¹は炭素原子数が、通常、2～20、好ましくは4～15のアルキレン基、または（ポリ）エチレンジコール、（ポリ）プロピレンジコールもしくは（ポリ）テトラメチレンジコールから2個の水酸基を除いた残基を表し、複数のR¹は互いに同一でも異なっていてもよく、mは、通常、1～30の整

数、好ましくは3～20の整数である〕で示される化合物が挙げられる。R¹の具体例としては、1, 4-ブタジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレンジコール、ジエチレンジコール、トリエチレンジコール、テトラエチレンジコール、プロピレンジコール、ジプロピレンジコール、トリプロピレンジコールまたはテトラプロピレンジコールから2個の水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0011】ポリカーボネートジオールの市販品としては、ニッポラン-980、981、982、983（以上、日本ポリウレタン（株）製）、PC-8000（PPG（株）製）、PNOC 1000、PNOC 2000、PMC-100, 2000（以上、クラレ（株）製）、プラクセルCD-205、CD-208、CD-210、CD-220、CD-205PL、CD-208PL、CD-210PL、CD-220PL、CD-205HL、CD-208HL、CD-210HL、CD-220HL、CD-210T、CD-221T（以上、ダイセル化学（株）製）等を使用することができる。これらの中では、PNOC 1000、2000、ニッポラン-982、983、プラクセルCD-205HL、CD-210HLおよびCD-220HLが好ましい。

【0012】これらのポリオール化合物の分子量は、末端基法による測定で得られる数平均分子量で、通常、200～20,000でよく、得られる接着剤の硬度または取扱い性の点で300～10,000の範囲が好ましく、特に200～5,000の範囲が好ましい。

【0013】ポリイソシアネート化合物

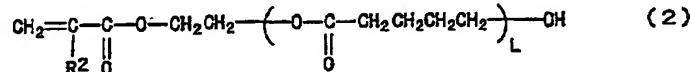
前記ポリイソシアネート化合物のうち、ジイソシアネート化合物としては、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタリンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ヘキサメチレンジイソシアネートおよびノルボルナンジイソシアネートメチルが挙げられ、また、トリイソシアネート化合物としては、例えばリジントリイソシア

ネートが挙げられる。これらの中では、イソシアネート基の反応性、選択性や得られるオリゴマーの特性の点で2, 4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートおよびノルボルナンジイソシアネートメチルが好ましい。これらは、一種単独または二種以上組み合わせて用いてよい。

【0014】ポリイソシアネート化合物の使用割合は、前記ポリオール化合物に含まれる水酸基1当量に対して、ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が、通常、1~4当量、好ましくは1. 1~3当量に相当する量である。

【0015】水酸基含有(メタ)アクリレート化合物

水酸基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキ



[式中、R²は水素原子またはメチル基を示し、Lは、通常、1~15の整数、好ましくは1~4の整数を示す]

【0017】で表される化合物；ならびにアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応生成物を挙げることができる。これらのうち、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが好ましい。水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の使用割合は、前記ポリオール化合物に含まれる水酸基1当量に対して、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の水酸基が通常、0. 1~2当量、好ましくは0. 1~1. 5当量に相当する量である。

【0018】ウレタン(メタ)アクリレート(A)を合成する方法は、特に制限されず、例えば次の(I)~(III)の方法が挙げられる。

(I)ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とを反応させ、次いでポリオール化合物を反応させる方法。

(II)ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物および水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を一括に仕込んで反応させる方法。

(III)ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させる方法。

これらの中では、目的とするオリゴマーの合成確率または合成のしやすさの点で、(I)および(III)の方法が好ま

シブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルホスフェート(ここで、アルキルは、例えばメチル、エチルまたはプロピルである)、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート；下記構造式(2)：

【0016】

【化2】

しい。前記反応における反応温度は、通常、10~90°Cでよく、30~80°Cが好ましい。上記(I)~(III)の反応の際には、ウレタン化触媒、例えばナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタンまたは1, 4-ジアザ-2-メチルビシクロ[2. 2. 2]オクタンを用いるのが好ましい。その使用量は、いわゆる触媒量でよく、好ましくは反応成分の総量100重量部に対して、0. 01~1重量部である。

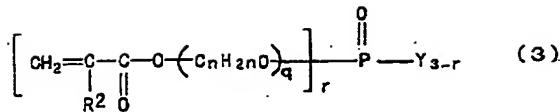
【0019】このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレート(A)の数平均分子量は、通常、200~30, 000でよく、得られる硬化物の力学物性または取扱いの点で400~20, 000の範囲が好ましく、特に600~10, 000の範囲が好ましい。

【0020】成分(A)の配合量は、本樹脂組成物の全重量に対し、通常、1~94重量%、好ましくは5~80重量%、優れた接着性を付与する点で10~70重量%が特に好ましい。成分(A)の量が少なすぎると、基板と十分な接着性が得られず、逆に多すぎると組成物の粘度が高くなり、取り扱う上で問題を生ずる場合がある。

【0021】[(メタ)アクリロイル基含有リン酸エステル(B)]成分(B)の(メタ)アクリロイル基含有リン酸エステルは、一分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも一個、好ましくは1~3個有するリン酸エステルである。(メタ)アクリロイル基含有リン酸エステル(B)としては、例えば一般式(3)：

【0022】

【化3】

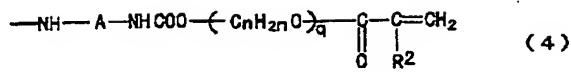


(式中、R²は前記と同じ意味であり、Yは一価の有機基である。Yの分子量は通常1000以下、好ましくは500以下である。Yの例としてアルキル基、アリル基、アミノ基、水酸基、エーテル結合、ウレタン結合またはエチレン性不飽和基などが挙げられる。Yの好ましい例としてはウレタン結合（すなわち、-NHCOO-）を少なくとも一個有し、かつ（メタ）アクリロイル基を末端に有する一価有機基、-OC_aH_{2a+1}基（ここで、aは、通常、0~10の整数、好ましくは0~5の整数である）または-OC₆H₅基であり、Yが複数の場合には互いに同一でも異なってもよく、nは、通常、1~10の整数、好ましくは1~5の整数であり、qは、通常、1~10の整数、好ましくは1~5の整数であり、rは1~3の整数である）で表わされる化合物が挙げられる。

【0023】上記のウレタン結合を少なくとも一個有し、かつ（メタ）アクリロイル基を末端に有する一価有機基としては、例えば式(4)：

【0024】

【化4】

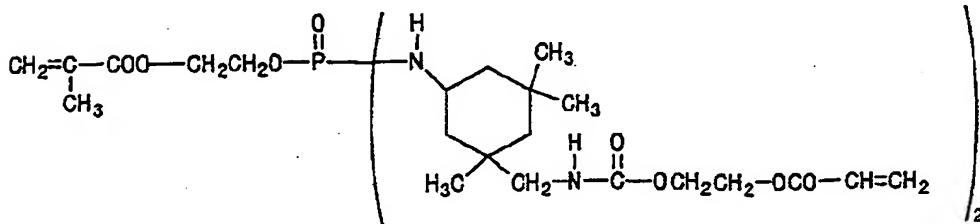
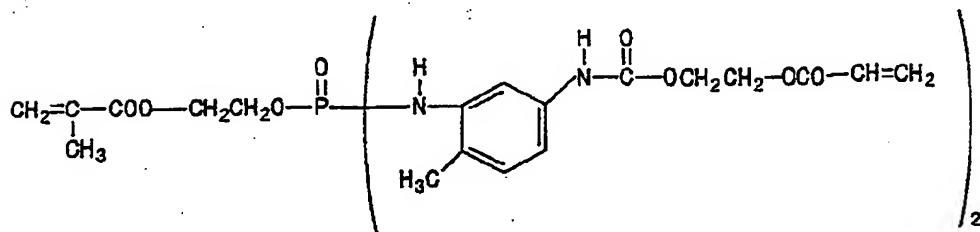
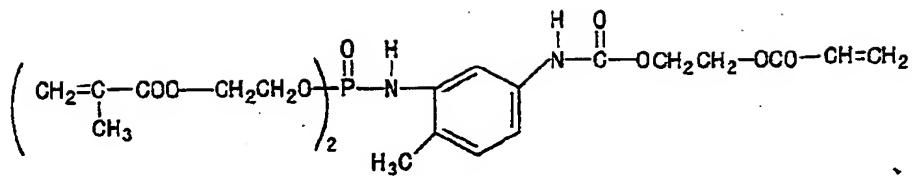


(式中、n、qおよびR²は前記と同じ意味であり、Aはジイソシアネート化合物から2個の-NCO基を除いた残基を示す)で表される基が挙げられる。

【0025】一般式(3)で示される（メタ）アクリロイル基含有リン酸エステル（B）としては、例えばモノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート、ジ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート、ジフェニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピルオキシ〕ホスフェート、ジ〔2-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピルオキシ〕ホスフェート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、ならびに下記式：

【0026】

【化5】



で示される化合物が挙げられる。好ましい例として、ジ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート、ジフェニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェートおよびトリス(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェートが挙げられる。これらは、一種単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0027】式(4)で示される一価有機基を含む(メタ)アクリロイル基含有リン酸エステル(B)を得るには、例えば一般式(3)の化合物(ただし、Yとしてリン原子に結合している-OH基を少なくとも1個含む、以下、「(メタ)アクリロイル基含有酸性リン酸エステル」という)、ジイソシアネート化合物および水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を総合させる方法が採られる。

【0028】ここで、ジイソシアネート化合物には、例えば成分(A)で例示したものと同様のものが挙げられ、好ましくは2,4-トリレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートである。ジイソシアネート化合物の使用割合は、(メタ)アクリロイル基含有酸性リン酸エステル中のリン原子に結合するOH基1当量に対して、ジイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が、通常、1~4当量、好ましくは1.1~3

当量に相当する量である。

【0029】また、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物には、例えば成分(A)で例示したものと同様のものが挙げられ、好ましくは2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートである。水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の使用割合は、(メタ)アクリロイル基含有酸性リン酸エステル中のリン原子に結合するOH基1当量に対して、通常、0.1~3当量、好ましくは0.5~2.0当量の相当する量である。

【0030】式(4)の基を有する(メタ)アクリロイル基含有リン酸エステル(B)の合成方法は、特に制限されないが、例えば次の(i)~(iii)の方法:

(i) ディイソシアネート化合物および水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させ、次いで、前記(メタ)アクリロイル基含有酸性リン酸エステルを反応させる方法、(ii) (i)の3成分を一括に仕込んで反応させる方法、または(iii) 前記(メタ)アクリロイル基含有酸性リン酸エステルおよびディイソシアネート化合物を反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法が挙げられる。これらの中では、(i)の方法が好ましい。(i)~(iii)の反応の際には、ト

リエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 4-ジアザ-2-メチルビシクロ[2. 2. 2]オクタン等のアミン系ウレタン化触媒を、反応成分の総量100重量部に対して、0. 01～1重量部用いるのが好ましい。また、この反応における反応温度は、通常、10～90℃でよく、好ましくは30～80℃である。

【0031】成分(B)として好ましい例として、ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ホスフェート、ジフェニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェートが挙げられる。市販品としては、例えばライトエステルP-M、P-2M(以上、共栄社化学(株)製)、ビスコート3PA(大阪有機化学(株)製)、EB-169、EB-170、EB-3603、R-DX63182(以上、ダイセルUCB(株)製)、AR-100、MR-100、MR-200、MR-260(以上、大八化学(株)製)、JAMP-100、JAMP-514、JPA-514(以上、城北化学(株)製)等をあげることができる。これらのうち、ライトエステルP-2M、AR-100、MR-260、JPA-514、ビスコート3PAが好ましく、特にビスコート3PAが好ましい。成分(B)の分子量は好ましくは150～2000、より好ましくは200～1500である。また成分(B)は組成物の他の成分と混合する前には含有されるフリーの酸基が少量であることが好ましい。成分(B)の酸価は、好ましくは50以下、より好ましくは25以下、特に好ましくは10以下である。ここで、酸価とは樹脂100gを中和化するKOHのmg数を示す。過度の酸価を有する場合、イソシアネート化合物、エポキシ化合物などで処理してリン酸基を還元し成分(B)を得ることができる。また、単純に酸基をエステル化しても良い。好適な反応物質としては、例えば、モノイソシアネート類、アクリレート基含有イソシアネート化合物、グリシジルアクリレート、ビスフェニルジグリシジルエーテル、プロパンオキサイド、シクロヘキセンオキサイドおよびこれらの誘導体などが挙げられる。

【0032】本発明の組成物において、(メタ)アクリロイル含有リン酸エステル(B)の配合量は、通常、0. 1～30重量%でよく、好ましくは0. 1～20重量%、特に好ましくは0. 5～10重量%である。成分(B)の配合量が少なすぎると、特に金属との接着性が充分には得られず、逆に多すぎると得られる硬化物の吸水性が増大したり、高温熱下での接着性が低下して、光ディスクの使用上、問題を生ずる場合がある。

【0033】〔多官能(メタ)アクリレート(C)〕成分(C)の多官能(メタ)アクリレートは、ウレタン(メタ)アクリレート(A)および(メタ)アクリロイル基含有リン酸エステル(B)を除く、複数の官能基を

有する(メタ)アクリレート化合物である。多官能(メタ)アクリレート(C)は、本発明の組成物の粘度、硬化速度、得られる硬化物の硬度などを調整するために含有される。多官能(メタ)アクリレート(C)の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビラリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリオリ(メタ)アクリレート、ペントエシリトリルトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリオリ(メタ)アクリレート、ジベンタエシリトリルヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド付加ビルフェノールFジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFエポキシジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、一種単独でまたは二種以上組み合させて用いてもよい。

【0034】成分(C)には、市販品、例えばユピマーUV SA1002、SA2007(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート#195、#215、#230、#260、#295、#300、#310、#312、#360、#400、#700(以上、大阪有機化学(株)製)、KAYARAD MANDA、DPH A、NPGDA、R-604、DPCA20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210、M-215、M-220、M-270、M-31

0、M-315、M-325、M-350、M-360、M-400、M-450、M-6100、M-6500、M-7100、M-8030、M-8530(以上、東亜合成(株)製)、3EG-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、TMP-A、PE-4A(以上、共栄社化学(株)製)、VR-77、VR-60、VR-90(以上、昭和高分子(株)製)、SR-355(サートマー(株)製)等を使用できる。これらのうち、KAYARAD MANDA、R-604、ビスコート#300、#295、VR-77、VR-90およびTMP-A、PE-3Aが好ましい。

【0035】多官能(メタ)アクリレート(C)の分子量は、通常、100~3,000でよく、200~2,000が好ましい。

【0036】本発明の組成物において、成分(C)の配合量は、通常、5~85重量%、好ましくは10~80重量%、特に好ましくは15~70重量%である。成分(C)の配合量が少なすぎると、得られる硬化物が柔らかくなり、基板同士を張り合わせたときに基板間でずれを生じやすく、逆に多すぎると硬化物が硬くなり、充分な接着性が得られない場合がある。

【0037】[光重合開始剤(D)]成分(D)の光重合開始剤としては、従来公知の光硬化型樹脂組成物に通常使用されるものを特に制限なく使用でき、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1,2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1およびビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシドが挙げられる。

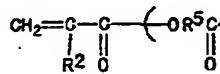
【0038】光重合開始剤(D)の市販品としては、ルシリントPO、ルシリントLR8728、LR8893(以上、BASF(株)製)、イルガキュア184、261、369、500、651、907、CGI-403、819、1700、1800、1850、ダロキューA953、1116、1173、1664、2273、

2959、4265、ZL1 3331(以上、チバヌペシャルティーケミカルズ(株)製)、Uvecryl P36(UCB社製)、VICURE55(アクゾ社製)、ESACURE KIP100F、KIP150(LAMBERTI社製)、KAYACURE ITX、QTX、DETX、BMS(以上、日本化薬(株)製)等が挙げられる。これらの光重合開始剤のうち、特にルシリントPO、イルガキュア184、369、651、907、CGI-、700、1800、1850、KAYACURE ITX、DETXルシリントPO、LR8728、LR8893、ESACURE KIP100F、KIP150が好ましい。これらは、一種単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0039】本発明の組成物において、成分(D)の配合量は、通常、0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%、特に好ましくは1~5重量%である。

【0040】[その他の成分]本発明の組成物には、上記成分(A)~成分(D)のほかに、必要に応じて光重合促進剤、单官能(メタ)アクリレート、ビニル化合物、各種添加剤等を配合することができる。光重合促進剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられる。これらの市販品としては、ユベクリルP102、103、104、105(以上、UCB(株)製)、KAYACURE DMB I、EPA(以上、日本化薬(株)製)等が挙げられる。光重合促進剤は、組成物中に、通常、0~10重量%、好ましくは0~5重量%配合することができる。单官能アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、セーブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)

タ) アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラ



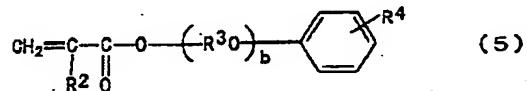
[式中、R²およびR⁵は前記と同じ意味であり、eは0~8の整数であり、R⁶は独立に水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基または-R⁷-Bで表される基(ここで、R⁷は炭素原子数1~6のアルキレン基であり、Bは(メタ)アクリロイルオキシ基を表す)である]。これらは、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いてよい。

【0044】これらの市販品としては、アロニックスM101、M102、M110、M111、M113、M114、M117、M120、M152、M154、M5300、M5400、M5500、M5600(以上、東亞合成(株)製)、KAYARAD TC-110S、R-128H、R629、R644(以上、日本化薬(株)製)、IPAA、AIB、SBAA、TBA、IAAA、HEXA、CHA、NOAA、IOAA、INAA、LA、TDA、MSAA、CAA、HDAA、LTA、STA、ISAA-1、ODAA、NDAA、IBXA、ADAA、TCDA、2-MTA、DMA、ビスコート #150、#150D、#155、

ヒドロタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、下記式(5)~(7)で表わされる化合物等を挙げることができる。

【0041】

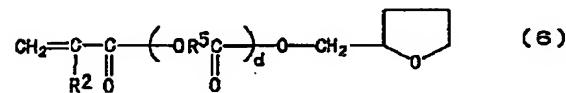
【化6】



[式中、R²は前記と同じ意味であり、R³は炭素原子数2~6のアルキレン基であり、R⁴は水素原子または炭素原子数1~12のアルキル基であり、bは0~12の整数である]。

【0042】

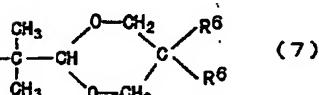
【化7】



[式中、R²は前記と同じ意味であり、R⁵は炭素原子数2~8のアルキレン基であり、dは0~8の整数である]。

【0043】

【化8】



#158、#160、#190、#190D、#192、#193、#220、#320、#2311HP、#2000、#2100、#2150、#2180、MTG(以上、大阪有機化学工業(株)製)、NKエステルM-20G、M-40G、M-90G、M-230G、CB-1、SA、S、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、AMP-90G、A-SA、NLA(以上、新中村化学工業(株)製)、ACMO、NIPAM、DMA PAA、DMAA、DEAA((株)興人製)、ライトアクリレートIA-A、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、DPM-A、PO-A、P-200A、THF-A、IB-XA、HOA-MS、HOA-MPL、HOA-MPE、HOA-HH、IO-A、BZ-A、NP-EA、NP-10EA、HOB-A、FA-108、エボキシエステルM-600A(以上、共栄社化学(株)製)、FA-511、FA-512A、FA-513A(以上、日立化成工業(株)製)等が挙げられる。これらのうち、IBXA、ビスコート#192、M110、TO-1317、

FA-511A、FA-512A、FA-513A、ACMO、M101、DMAA、DEAA、ビスコート#150、ビスコート#150Dが好ましい。

【0045】また、ビニル化合物としては、N-ビニルカプロラクタムおよびN-ビニルピロリドンが挙げられる。

【0046】各種添加剤としては、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、重合禁止剤、保存安定剤、可塑剤等が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えばN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノアリビルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの市販品としては、サイラエースS310、S311、S320、S321、S330、S510、S520、S530、S610、S620、S710、S810(以上、チッソ(株)製)、SH6020、SZ6023、SZ6030、SH6040、SH6062、SH6076、SZ6083(以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)、KBM403、KBM503、KBM603、KBM602、KBM803、KBE903(以上、信越シリコーン(株)製)等が挙げられる。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、有機イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの市販品としては、イルガノックス1010、1035、1076、1222(以上、チバガイギー(株)製)等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が挙げられ、これらの市販品としては、Tinuvin P、234、320、326、327、328、213(以上、チバガイギー(株)製)、Sumisorb 110、130、140、220、250、300、320、340、350、400(以上、住友化学(株)製)等が挙げられる。光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が挙げられ、この市販品としては、Tinuvin 292、144、622LD(以上、チバガイギー(株)製)、サノールLS-700、765、292、2626、1114、744(以上、三共(株)製)等が挙げられる。老化防止剤としては、フェノール系老化防止剤、アリルアミン系老化防止剤、ケトンアミン系老化防止剤などが挙げられ、これらの市

販品としては、Antigen W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW(以上、住友化学(株)製)等が挙げられる。これらの添加剤の使用量は、本発明の組成物の目的を阻害しない範囲で必要に応じて決められればよい。

【0047】〔組成物および硬化物の調製〕本発明の組成物は、前記各成分を常法により混合して製造することができる。得られる組成物の25°Cにおける粘度は、通常、20~20,000mPa·sでよく、作業性またはディスク基板への塗布性の点で50~10,000mPa·sが好ましく、特に100~2,000mPa·sが好ましい。

【0048】また、得られる硬化物のガラス転移温度が、通常、10~150°C、好ましくは30~120°Cの温度内になるように、各成分を配合することが好ましい。ガラス転移温度が低すぎると、硬化物が柔らかくなり、張り合わせたときに基板間にずれを生じ、逆に高すぎると、充分な接着力が得られず、かつ基板に反りが発生する。なお、前記のガラス転移温度は、動的粘弾性測定装置による振動周波数10Hzでの損失正接(tan δ)の最高値を示す温度で定義される。

【0049】本発明の組成物は、通常の光硬化型樹脂組成物の場合と同様に紫外線、可視光線、電子線などの照射により硬化させることができる。例えば、該組成物を膜厚50μmになるように基板に塗布し、主波長365nmの紫外線(光源:メタルハライドランプ)を10~2000mJ/cm²照射することにより、容易に硬化させることができる。

(透明性)また、得られる硬化物は、透明性に優れることが望ましく、例えば100μm厚の硬化物の500~600nmでの光線透過率が、通常、90%以上になるのが好ましい。光線透過率が90%未満であると、ディスクの外観が悪化するだけでなく、レーザーの読み取りに問題を生ずる場合がある。したがって、組成物の配合時には、硬化物の光線透過率が上記範囲を満足するように各成分を配合することが好ましい。

(屈折率)さらに、得られる硬化物の25°Cでの屈折率が、通常、1.50~1.60の範囲内になるように、各成分を配合することが好ましい。この範囲外であると、レーザーの読み取り時にエラーを発生する等の問題を生ずる場合がある。

【0050】有用性

本発明の組成物はポリカーボネート(PC)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ノルボルネン系樹脂等の透明樹脂;金、アルミニウム等の金属;ガラス等の無機材料等に良好な接着力を示し、光ディスク用接着剤として好適である。本発明の組成物は、例えば、金属、金属酸化物、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素など無機物からなる反射膜、半透明膜、誘電体膜、光磁気記録膜、相変化膜等の情報記録膜や、有機色素、有機フォトクロミック

ク化合物等の有機化合物などからなる情報記録薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板を情報記録薄膜が内側になるように2枚接着してなる光ディスク、或いは上記情報記録薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板と透明樹脂からなるディスク基板とを情報記録薄膜が内側になるように接着してなる光ディスク、或いは上記情報記録薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板と記録能を持たない無機物または有機物からなる薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板とを情報記録薄膜が内側になるように接着してなる光ディスクなどの製造において2枚のディスクを貼り合せる際の接着剤として有用である。特にDVD(デジタルビデオディスクまたはデジタルバーサタイルディスクと称する)の製造の際、2枚のディスクを貼り合せる接着剤として有用である。

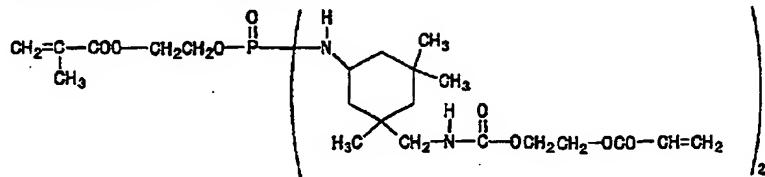
【0051】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔ウレタンアクリレート(A)の合成〕

合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート23.0g、PNOC1000(商品名、クラレ(株)製ポリカーボネートジオール)69.0g、および重合禁止剤として2,6-ジ-*t*-ブチルメチルフェノール0.02gを仕込んだ。これを水浴中で20℃以下に冷却した後、次いでジラウリル酸ジ-*n*-ブチル錫0.08gを添加して反応を開始させ、温度を20~



示される化合物を得た。この化合物をメタクリロイル基含有リン酸エステル(B-1)と称し、実施例2に供した。

【0055】〔実施例1〕

(1) 組成物の調製

攪拌機を備えた容器に、ウレタンアクリレート(A-1)30.0g、イソボルニルアクリレート29.0g、フェノキシエチルアクリレート15.0g、ビスフェノールAエポキシジアクリレート20.0g、アクリロイル基含有リン酸エステルとしてトリスアクリロイルオキシエチルホスフェート2.0g、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.0g、およびシランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.0gを加え、50~60℃で攪拌混合し、本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は600mPa·sであった。

【0056】(2) 硬化物の調製および評価

35℃に保ちながら2時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレートを8.0g添加し、40~60℃で5時間攪拌を継続した後、反応を終了させ、数平均分子量が3,000のウレタンアクリレート(A-1)を得た。

【0052】合成例2

合成例1において、PNOC1000の代わりにクラボールP1010(商品名、クラレ(株)製ポリエステルジオール)69.0gを使用した以外は、合成例1と同様の操作を行い、数平均分子量が3,000のウレタンアクリレート(A-2)を得た。

【0053】〔メタクリロイル基含有リン酸エステル(B)の合成〕

合成例3

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート50.1g、および重合禁止剤として2,6-ジ-*t*-ブチルメチルフェノール0.02gを仕込み、さらにジラウリル酸ジ-*n*-ブチル錫0.08gを仕込んだ。これを水浴中で30℃以下に冷却しながら、2-ヒドロキシエチルアクリレート26.2gを滴下し反応させた。次いで、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート23.7gおよびトリエチルアミン0.1gを添加し、40~60℃で5時間攪拌を継続した後、反応を終了させ、下記式:

【0054】

【化9】

上記で得られた組成物を用いて、以下の測定を行った。

①接着性試験

PC基板、アルミニウムをスパッタリングしたPC基板、金をスパッタリングしたPC基板および石英ガラス基板のそれぞれに、膜厚50μmになるように前記組成物を塗布し、光量50mJ/cm²の紫外線(光源:メタルハライドランプ)を窒素雰囲気下で照射して、硬化試験片を得た。該硬化試験片の基盤目セロテープ剥離試験をJIS D0202に準拠して実施し、基板から剥がれずに残った硬化物の基盤目数を数えた。その結果を表1に示す。なお、剥離試験実施前の基盤目の数は100である。

②高温熱下の接着性

アルミニウムをスパッタリングしたPC基板を用いて①と同様の操作で作製した硬化試験片を、温度70℃、湿度95%の恒温恒温槽に96時間保存した後、試験片の水分を拭き取り、前記と同様の基盤目セロテープ剥離試

験を実施した。その結果を表1に示す。

③アルミニウム腐食性

アルミニウムをスパッタリングしたPC基板を用いて①と同様の操作で作製した硬化試験片を、温度70°C、温度95%の恒温恒温槽に96時間保存した後、該試験片の500nmの光線透過率を分光光度計〔(株)日立製作所製〕にて測定し、腐食によるアルミニウムの溶解に伴う透過率の増加をアルミニウム腐食性として評価した。その結果を表1に示す。なお、保存前の試験片の透過率は、アルミニウム層が存在するため、0%である。

④吸水率

①と同様の操作で作製した硬化試験片(基板:石英ガラス)を用いて、硬化物の吸水率をJIS K7209に準拠して測定した。その結果を表1に示す。

⑤ガラス転移点

①と同様の操作で作製した硬化試験片(基板:石英ガラス)を用いて、硬化物のガラス転移点を強制共振振動型動的粘弹性測定装置(〔株〕オリエンテック製)にて測定した。振動周波数を10Hzとし、損失正接(tan δ)の最高値を示す温度を測定した。その結果を表1に示す。

⑥透明性

1mm厚のスライドガラス二枚の間に本組成物を滴らして、スペーサーを用いて膜厚が1mmとなるように調整した。これに光量50mJ/cm²の紫外線を照射して、硬化試験片を得た。この試験片の500nmおよび600nmにおける光線透過率を、上記と同じ分光光度計を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0057】〔実施例2〕実施例1-(1)において、トリスアクリロイルオキシエチルホスフェート2.0gの代わりにメタクリロイル基含有リン酸エステル(B-1)2.0gを用いた以外は、実施例1-(1)と同様の操作で本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は600mPa·sであった。該組成物の評価を実施例1-(2)と同様の操作で行った。その結果を表1に示す。

【0058】〔実施例3〕攪拌機を備えた容器に、ウレタンアクリレート(A-2)30.0g、ジシクロペニルアクリレート29.0g、フェノキシエチルアクリレート15.0g、ヒドロキシビラリン酸グリコールジアクリレート20.0g、アクリロイル基含有リン酸エステルとしてトリスアクリロイルオキシエチルホスフェート2.0g、光重合開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド3.0

g、およびシランカップリング剤として3-メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1.0gを加え、50~60°Cで攪拌混合し、本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は700mPa·sであった。該組成物の評価を実施例1-(2)と同様の操作で行った。その結果を表1に示す。

【0059】〔実施例4〕実施例3において、トリスアクリロイルオキシエチルホスフェート2.0gの代わりにジ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェートを3.0g用い、3-メタクロイルオキシプロピルトリメトシランを除いた以外は、実施例3と同様の操作で本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は700mPa·sであった。該組成物の評価を実施例1-(2)と同様の操作で行った。その結果を表1に示す。

【0060】〔実施例5〕実施例1-(1)において、ウレタンアクリレート(A-1)の量を15.0gに変更し、さらにウレタンアクリレート(A-2)15.0gを配合した以外は、実施例1と同様の操作で本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は700mPa·sであった。該組成物の評価を実施例1-(2)と同様の操作で行った。その結果を表1に示す。

【0061】〔比較例1〕攪拌機を備えた容器に、イソポルニルアクリレート34.0g、フェノキシエチルアクリレート20.0g、ビスフェノールAエボキシジアクリレート40.0g、アクリロイル基含有リン酸エステルとしてトリスアクリロイルオキシエチルホスフェート2.0g、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.0g、シランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.0gを加え、50~60°Cで攪拌混合し、光硬化型樹脂組成物を得た。該組成物の粘度は800mPa·sであった。該組成物の評価を実施例1-(2)と同様の操作で行った。その結果を表1に示す。

【0062】〔比較例2〕実施例1-(1)において、トリスアクリロイルオキシエチルホスフェートを配合せず、ビスフェノールAエボキシジアクリレートの量を20.0gから22.0gに変更した以外は、実施例1と同様の操作で光硬化型樹脂組成物を得た。該組成物の粘度は650mPa·sであった。該組成物の評価を実施例1-(2)と同様の操作で行った。その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
組成	(A) ウレタンアクリレート(A-1) ウレタンアクリレート(A-2)	30.0	30.0	-	-	15.0	-	30.0
	(B) トリスアクリロイルオキシエチルホスフェート ジ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート	2.0	-	2.0	-	2.0	2.0	-
	メタクリロイル基含有リン酸エステル(B-1)	-	-	-	3.0	-	-	-
	(C) ビスフェノールAエポキシジアクリレート	20.0	20.0	-	-	20.0	40.0	22.0
	ヒドロキシビペリソ酸グリコールジアクリレート	-	-	20.0	20.0	-	-	-
	(D) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	3.0
	イソボルニルアクリレート	29.0	29.0	-	-	29.0	34.0	29.0
	フェノキシエチルアクリレート	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	15.0
	ジシクロベンテンニルアクリレート	-	-	29.0	29.0	-	-	-
	3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0
評価	PC基板 接着性 アルミニウムをスパッタリングしたPC基板 金をスパッタリングしたPC基板 石英ガラス基板	100 100 100 90	100 100 100 100	100 90 80 95	100 100 75 90	100 70 70 100	10 70 70 90	90 5 5 90
	高湿高温条件下の接着性 ¹⁾	95	100	95	80	95	10	0
	高湿高温条件下のアルミニウム腐食性(%) ²⁾	0	5	0	10	0	85	95
	吸水率(%) ³⁾	1.7	2.0	1.9	2.3	1.8	1.2	1.8
	ガラス転移温度(℃)	55	55	60	65	60	120	50
	透明性 透過率(%) 500 nm 600 nm	99 100	98 99	94 98	94 98	98 98	98 99	98

【0064】1) 基板: アルミニウムをスパッタリングしたPC

2) 基板: アルミニウムをスパッタリングしたPC

3) 基板: 石英ガラス

【0065】

【発明の効果】本発明の光硬化型樹脂組成物は、紫外線、可視光線、電子線などの露光に対して従来にない速い硬化性を有し、その硬化物はポリカーボネート等のプラスチック; アルミニウム、金等の金属; ならびにガラス等の無機化合物の基板に対して高い接着性を示す。また、該硬化物は、幅広い温度範囲において良好な接着力を示し、高温熱下でも安定的な接着力を有し、かつ、従来と同様の吸水率を有するにもかかわらず金属を腐食することが少ない。したがって、プラスチック、金属、無機化合物等との高い接着性が要求される、例えば光ディスク用接着剤、特にデジタル・ビデオ・ディスク等の張り合わせ型光ディスクを製造する際の接着剤として有用である。

【0066】以下、本発明の好ましい態様を列挙する。

1) ウレタン(メタ)アクリレート(A)が、全組成物

中に1~94重量%配合されたものである光硬化型樹脂組成物。

2) (メタ)アクリロイル基含有リン酸エステル(B)が、全組成物中に0.1~30重量%配合されたものである光硬化型樹脂組成物。

3) 多官能(メタ)アクリレート(C)が、全組成物中に5~85重量%配合されたものである光硬化型樹脂組成物。

4) ウレタン(メタ)アクリレート(A)が、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とを反応させ、次いでポリオール化合物を反応させて合成したものである光硬化型樹脂組成物。

5) ウレタン(メタ)アクリレート(A)が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて合成したものである光硬化型樹脂組成物。

6) ウレタン(メタ)アクリレート(A)の数平均分子量が、200~30,000である光硬化型樹脂組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 俊彦
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内